

N° d'enregistrement

au C N R S

37 37

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES : Physique

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Monsieur Lionel LIEBERT

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude de phtalocyanines
macromoléculaires

soutenue le 10 Décembre 1969 devant la Commission d'Examen

<u>MR. CHAMPETIER.</u>	Président
SIGWALT	Examineurs
QUIVORON	
PETIT	Membre Invité



**N° 639. — Réactions de pontage dans la série du polystyrène
par formation de motifs phtalocyanine de cuivre (*),**

par Lionel LIEBERT.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire du CNRS, 2-8, rue Henry-Dunant, 94-Thiais.)

(Manuscrit reçu le 22.3.68.)

La réaction du cyanure cuivreux sur les polymères du dichloro-3,4 styrène et sur ses copolymères avec le styrène, provoque la formation de motifs phtalocyanine de cuivre. Les copolymères, obtenus après cette réaction, présentent dans le domaine du visible l'absorption caractéristique des phtalocyanines de cuivre. L'analyse élémentaire quantitative, les masses moléculaires des copolymères solubles, l'analyse des bandes d'absorption dans le domaine de l'infrarouge ont permis d'apporter des preuves structurales. Nous avons cherché au cours de ce travail à trouver les meilleures conditions, aboutissant à la teneur la plus élevée en motifs phtalocyanine, tout en conservant la solubilité.

I. — Introduction.

Les polyphthalocyanines de cuivre, en chimie macromoléculaire, forment une classe bien distincte. La plupart des polymères de phtalocyanine de cuivre, obtenus jusqu'à ce jour, sont, en effet, caractérisés par une insolubilité presque totale dans les solvants organiques usuels et, même, dans les acides forts, ce qui rend leur étude très difficile, pour ne pas dire impossible. Les analyses élémentaires sont souvent imprécises, et, seules les propriétés physico-chimiques, notamment de semi-conductivité et de stabilité thermique, de ces substances mal définies, ont retenu l'attention de quelques chercheurs (1-4). La méthode, exposée ici, diffère totalement de celles employées par les auteurs cités plus haut, mais présente des analogies avec la réaction de pontage par des motifs phtalocyanine de cuivre du polyvinylanhydride phtalique de WINSLOW et coll. (5-6). Notre méthode consiste à former des motifs phtalocyanine de cuivre à partir de groupes *orthodichlorobenzène*, existant déjà dans un enchaînement macromoléculaire.

(*) Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat ès sciences qui sera soutenue par L. LIEBERT devant la Faculté des Sciences de Paris.

La préparation de la phtalocyanine de cuivre, à partir d'un dérivé *orthodiahalogéné* du benzène, par réaction du cyanure cuivreux dans la pyridine à 200-210 °C, pendant 24 h, a été décrite par de DIESBACH et VON der WEID (7). KROPA et ROEMER (8) ont appliqué cette réaction au dichloro-3,4 styrène afin d'obtenir une phtalocyanine de cuivre macromoléculaire dont la seule preuve structurale avancée est une insolubilité partielle dans l'acide sulfurique concentré.

Dans le travail exposé ici, nous avons cherché à obtenir des polymères de structures plus régulières, en partant de chaînes polystyréniques déjà formées, qu'il s'agisse d'isopolymères du dichloro-3,4 styrène, ou de copolymères styrène-dichloro-3,4 styrène, en vue de limiter le nombre de motifs réticulants et, d'obtenir une solubilité dans des solvants organiques usuels comme le toluène ou le benzène.

**II. — Polymérisation et copolymérisation
du dichloro-3,4 styrène (9).**

Ces substances, qui sont en fait les polymères de départ, ont été préparées en masse, sous pression réduite, avec du

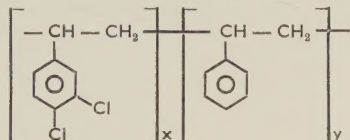
TABLEAU I

Expé- rience N°	Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel		Temps de la réaction	Rapport molaire des constituants dans le copolymère		Analyse élémentaire						Rdt %
						C %		H %		Cl %		
	DS	S		DS	S	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
1	3	97	15 jours	2	98	91,05	91,47	7,60	7,63	1,34	0,90	93
2	6	94	15 jours	3	97	90,46	90,11	7,54	7,94	2,00	1,96	86
3	10	90	5 h	6	94	88,73	88,76	7,34	7,36	3,91	3,91	85
4	20	80	5 h	10	90	86,53	86,77	7,08	7,46	6,39	5,77 (*)	71
5	100	0	5 h	100	0	55,53	55,58	3,50	3,54	40,97	40,08	40
6	50	50	5 h	33	67	75,72	75,70	5,83	5,55	19,47	19,75 (*)	50
7	33	67	5 h	19	81	81,96	81,86	6,55	6,36	11,49	11,01	65
8	33	67	15 jours	18	82	82,43	82,64	6,61	6,94	10,95	10,16	68
9	33	67	112 h	19	81	81,96	81,91	6,55	6,39	11,49	11,63	65

DS = dichloro-3,4 styrène; S = styrène.

(*) Ces teneurs en chlore ont été calculées par différence.

peroxyde de benzoyle comme initiateur. Les résultats analytiques concernant les corps préparés de formule statistique :



sont consignés dans le tableau I.

De ce tableau, il ressort que :

- le rendement diminue lorsque la proportion de dichloro-3,4 styrène de départ croît;
- le rendement statistique ne dépend pas du temps de réaction;
- il n'est pas dans le rapport 50/50.

Ces phénomènes peuvent être expliqués par la présence, dans le dichloro-3,4 styrène de départ, d'oligomères ne copolymérisant pas aussi facilement que le monomère. Les différences observées sur l'indice de réfraction du monomère sont probablement dues à la présence de ces oligomères. Les résultats publiés par FLORIN (10) sur la réactivité du dichloro-3,4 styrène viennent corroborer cette dernière hypothèse.

III. — Formation des motifs phtalocyanine de cuivre.

Une étude préliminaire a porté sur les polymères 1,2,3,4 puis 5 et 7 du tableau I.

a) Réactions sur les polymères 1,2,3 et 4.

En faisant varier les temps et les températures de réaction, les différents essais sur ces copolymères ont été négatifs : la réaction de formation de la phtalocyanine de cuivre, selon la méthode de DIESBACH et VON DER WEID s'est révélée ainsi assez difficile. Ceci tient au fait que la phtalocyanine de cuivre ne se forme facilement que si les groupes dichloro-3,4 styrène sont suffisamment nombreux dans la chaîne macromoléculaire. Or, cette structure, d'après l'analyse élémentaire calculée, étant assez peu probable dans les copolymères de départ, la réaction de formation des motifs phtalocyanine est très difficile sinon impossible. Ainsi, le spectre d'absorption dans le domaine du visible des corps obtenus, ne révèle pas les bandes caractéristiques de la phtalocyanine de cuivre, ce qui est une preuve absolue de la non formation de ce corps.

b) Réactions sur le polymère 5 (9).

Dans ce cas, et, d'après les résultats ci-dessus, le produit de départ étant le polydichloro-3,4 styrène, la phtalocyanine de cuivre a toute chance de se former. Effectivement, le produit obtenu lors du premier essai (48 h de réaction) est vert-noir, insoluble dans tous les solvants essayés, même dans l'acide sulfurique concentré. Son spectre d'absorption dans le domaine du visible (KBr), présente deux bandes caractéristiques entre 600 et 700 nm, légèrement déplacées vers les grandes longueurs d'ondes, mais, malgré tout, caractéristiques de la phtalocyanine de cuivre. Ce déplacement bathochrome par rapport au spectre d'une solution de phtalocyanine de cuivre, a été observé aussi par COLAITIS (11) sur des phtalocyanines de métaux plurivalents. Quoi qu'il en soit, le produit obtenu est un copolymère tridimensionnel, réticulé par des motifs phtalocyanine de cuivre. Les résultats de l'analyse élémentaire quantitative mettent en évidence un accroissement de la teneur en carbone, une teneur en azote non négligeable et un abaissement de la teneur en chlore. Cependant, il n'a pas été possible de lui attribuer une formule statistique valable.

Pour pallier cet inconvénient, et, confirmer les hypothèses sur ce nouveau corps, le temps de la réaction a été réduit à 16 h. Le produit résultant de cette réaction comporte deux fractions : l'une, soluble dans la pyridine, mais redevenant insoluble après les purifications habituelles et, l'autre insoluble dans tous les solvants; les résultats de l'analyse spectrale dans le domaine du visible mettent, en évidence, la présence de phtalocyanine de cuivre, et, l'analyse élémentaire quantitative (voir tableau II), permet d'attribuer à ces deux fractions, la formule statistique suivante.

D'après ce tableau, l'insolubilité des copolymères obtenus augmente avec l'indice de réseau donc, avec le nombre de motifs phtalocyanine de cuivre, calculé d'après la teneur en cuivre; ceci indique aussi que la phtalocyanine fait effectivement partie de la chaîne macromoléculaire. Toutes les structures supposées dans la formule statistique ont été vérifiées par les bandes des spectres d'absorption infrarouge, mais il n'a pas été possible de différencier des structures existantes probablement, telle que, par exemple, le chloro-3 nitrile-4 styrène du dichloro-3,4 styrène ou du nitrile-3,4 styrène. La structure des copolymères obtenus est vraisemblablement plus complexe que ne l'indique la formule statistique indiquée. Quoi qu'il en soit, cette méthode permet donc la synthèse de polymères d'un type tout à fait nouveau.

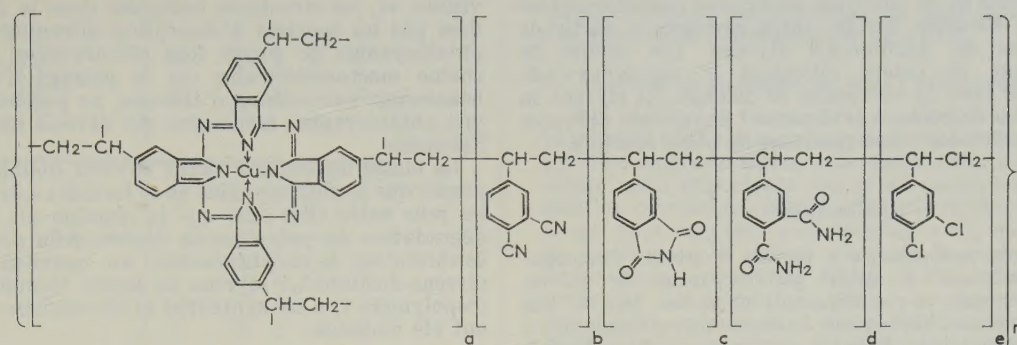


TABLEAU II

Fractions	Analyse élémentaire										Valeurs des coefficients				
	C %		H %		N %		Cl %		Cu %		a	b	c	d	e
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.					
Soluble	63,86	64,31	4,03	4,06	8,03	8,16	16,84	16,70	0,37	0,46	1	18	19	18	41
Insoluble	63,34	62,64	4,06	4,34	8,17	7,70	15,82	15,24	1,09	0,83	3	8	20	21	39

c) Réactions sur le copolymère 7.

En vue de préparer des produits présentant de meilleurs caractères de solubilité, cette réaction a été mise en œuvre à partir du copolymère 7. Après les purifications habituelles, il a été possible encore de séparer deux fractions : l'une soluble dans le benzène, l'autre insoluble. Grâce à la fraction soluble, les motifs phthalocyanine de cuivre ont été

mis en évidence de façon certaine. En effet, le spectre d'absorption dans le visible de la solution benzénique, présente entre 600 et 700 nm, les trois bandes caractéristiques de la phthalocyanine de cuivre 615, 655 et 692 nm. La réprecipitation de cette solution dans l'éther donne un produit amorphe de couleur verte, qui, alors, devient insoluble. Les analyses élémentaires quantitatives de ces deux fractions (tableau III) permettent de leur attribuer la formule statistique suivante :

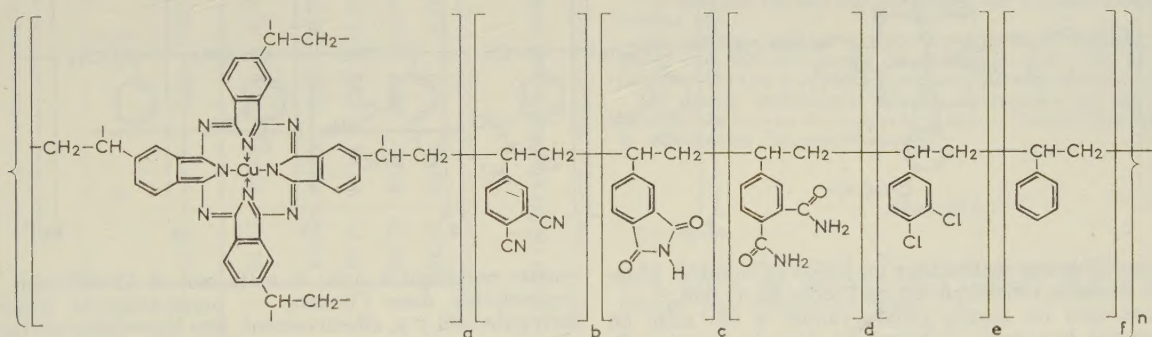


TABLEAU III

Fractions	Analyse élémentaire										Valeurs des coefficients					
	C %		H %		N %		Cl %		Cu %		a	b	c	d	e	f
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.						
Soluble	84,83	84,71	6,73	6,90	3,23	3,23	3,02	2,31	0,54	0,53	1	4	1	5	5	81
Insoluble	84,65	84,66	6,39	6,50	3,45	3,92	3,62	3,47	1,08	1,09	2	3	1	2	6	80

Les résultats de ces analyses confirment parfaitement les conclusions énoncées sur les corps préparés à partir de l'isopolymère du dichloro-3,4 styrène. Les motifs de phthalocyanine de cuivre réticulent le copolymère de départ, et, le taux de conversion de dichloro-3,4 styrène en phthalocyanine de cuivre a évidemment une grande influence sur la solubilité des corps résultant de cette réaction.

d) Conclusion.

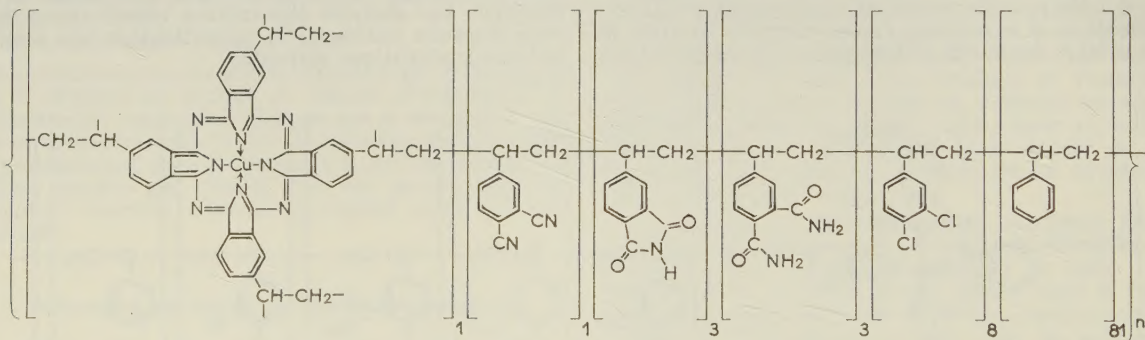
Cette étude préliminaire a permis d'obtenir des copolymères contenant le motif phthalocyanine de cuivre. Malheureusement, la réaction, soit ne donne pas de tels corps, soit permet l'obtention de copolymères insolubles à la fin des purifications. Étant donné que les meilleurs résultats ont été ceux obtenus à partir d'un copolymère contenant environ 80 motifs de styrène pour 20 de dichloro-styrène, la suite du travail a porté sur de tels copolymères. Enfin, pour compléter cette étude et obtenir des corps à caractère de solubilité permanent, les conditions de la réaction ont été changées.

IV. — Réactions sur les copolymères 8 et 9.

a) Réaction sur le copolymère 8.

Ce copolymère a une masse moléculaire moyenne en nombre de 26 000. La formation de la phthalocyanine de cuivre, par pontage des chaînes macromoléculaires, a été faite de la même façon que précédemment, seul le temps de la réaction a été changé : 16 h au lieu de 48 h.

Le corps obtenu est une poudre vert clair, soluble dans le benzène, le toluène, l'acétone et qui le reste après les ultimes purifications. Sa formule statistique, d'après l'analyse élémentaire quantitative, est la suivante :



$n = 4$ car la masse moléculaire moyenne en nombre, obtenue par pression osmotique est de l'ordre de 47 000.

La présence de motifs phthalocyanine a été mise en évidence par le spectre d'absorption dans le domaine du

visible, et, les structures indiquées dans la formule, vérifiées par les spectres d'absorption infrarouge. Ces motifs phthalocyanine de cuivre font effectivement partie de la chaîne macromoléculaire car le passage d'une solution benzénique sur colonne d'alumine, ne permet pas d'isoler une phthalocyanine monomère qui devrait rester fixée sur l'alumine.

La masse moléculaire ayant environ doublé, permet de penser que la phthalocyanine en se formant entre les chaînes, les relie entre elles sans que la réaction ait provoqué de dégradation du polymère de départ. Afin d'apporter une confirmation à ce phénomène, un nouveau copolymère styrène-dichloro-3,4 styrène de même formule statistique (copolymère 9) a été synthétisé et les expériences suivantes ont été réalisées.

b) Réactions sur le copolymère 9.

1) Fractionnement du copolymère 9.

Ce copolymère a été au préalable fractionné grâce à une réprécipitation dans l'hexane d'une solution benzénique. La masse moléculaire moyenne en nombre, déterminée par la méthode isopiétique, de la très faible partie soluble dans l'hexane (environ 3 % en poids), après réprécipitation dans le méthanol, est de 1 500. Celle, obtenue par pression osmotique, de la partie insoluble dans l'hexane est de 56 000. C'est cette fraction dont l'analyse élémentaire est consignée dans le tableau I (copolymère 9) qui a servi aux autres expériences.

2) Essai de dégradation du copolymère 9.

Afin de se rendre compte, si la température assez haute de la réaction ne décomposait pas le copolymère de départ, un essai a été fait dans les mêmes conditions que la formation de la phthalocyanine de cuivre, mais sans cyanure cuivreux. Les résultats obtenus grâce aux valeurs de la masse moléculaire moyenne en nombre — 46 000 pour la

partie réprécipitée dans le méthanol et 52 000 pour celle réprécipitée dans l'hexane — permettent la remarque suivante : s'il y a, effectivement, une légère dégradation du copolymère de départ dans les conditions habituelles de la

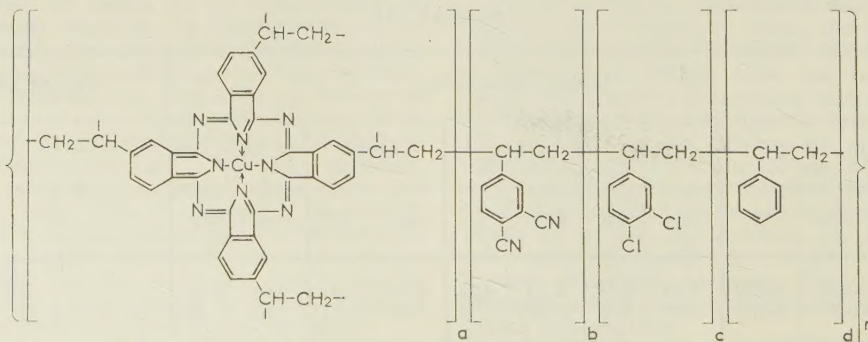


TABLEAU IV

N ^o des expé- riences	Temps de réactions h	Températures de réactions °C	Analyse élémentaire										Valeurs des coefficients					Masse moléculaire M
			C %		H %		N %		Cl %		Cu %		a	b	c	d	n (*)	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.						
I	16,5	190	81,96	82,07	6,55	6,71	—	Abs. ou traces	11,49	10,90	—	0	0	19	81	4	52 000	
II (**)	16,5	210	83,94	83,73	6,56	6,76	1,90	2,36	7,29	7,42	0,27	2	24	48	320	2	100 000	
III (**)	5	230	82,71	82,38	6,53	6,64	0,96	1,11	9,67	9,69	0,13	1	12	64	320	1	51 000	
IV (**)	10	230	83,72	83,19	6,56	6,88	1,68	1,89	7,90	7,79	0,13	1	24	52	320	1	67 000	
V (**)	14	230	84,07	83,95	6,55	6,80	2,16	2,22	6,68	6,33	0,54	4	20	44	320	2	70 000	

(*) n est calculé d'après M.

(**) Les formules ont été calculées pour 400 motifs afin d'éviter les coefficients fractionnaires pour le motif phthalocyanine.

réaction, elle est inappréciable par suite de la réticulation due aux motifs phthalocyanine de cuivre.

3) Réactions de formation de motifs phthalocyanine de cuivre.

Afin d'éliminer au mieux, la formation des groupes phthalimide et phthalamide, les réactions ont été faites dans la pyridine anhydre. Enfin, pour éviter l'élévation de température assez importante due à la réprécipitation de cette solution pyridinique dans l'acide chlorhydrique concentré, ce qui peut dégrader partiellement le copolymère obtenu, la purification a débuté par une réprécipitation dans l'ammoniaque avant un lavage à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Ces précautions prises, les résultats de l'analyse élémentaire quantitative (voir tableau IV) permettent d'attribuer à ces corps, une formule statistique générale précédente.

Ce tableau de valeurs permet de conclure définitivement sur le problème de la synthèse de ces corps. En effet, d'une part, les résultats obtenus en I, II et V permettent d'affirmer que les motifs phthalocyanine de cuivre commencent à se former à une température égale au moins à 210 °C, et qu'ils sont plus nombreux si la température est plus haute. D'autre part, les résultats obtenus en III, IV et V, permettent la remarque suivante : plus le temps de la réaction est important, plus les groupes dichloro-3,4 styrène sont transformés en dinitrile-3,4 styrène, augmentant ainsi les chances de formation de phthalocyanine. Enfin, les masses moléculaires croissent, en général, avec le nombre de motifs phthalocyanine de cuivre, ce qui prouve incontestablement la réticulation partielle du copolymère obtenu.

La solubilité de ces corps est conservée. La disparition, dans le domaine de l'infrarouge, des bandes d'absorption dues au groupe carbonyle prouve, que des conditions expérimentales, mieux choisies, ont permis d'obtenir des copolymères moins complexes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS.

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer modèle 21.

Les spectres visibles ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 400, soit sous forme de pastilles de KBr, soit en solution par M^{me} MILLET à laquelle vont tous nos remerciements.

Les masses moléculaires ont été déterminées sur des solutions (toluène) au moyen de l'appareil Hewlett Packard 502 (utilisation de membranes introcellulosiques).

A. Monomères.

1° Styrène.

Le styrène commercial a été lavé avec une solution de soude à 20 %, puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Il a été séché sur Drierite puis distillé sous vide :

$$n_D^{20} = 1,546 \text{ 3.}$$

2° Dichloro-3,4 styrène.

La suite de réactions de préparations a été la suivante :

a) Acétylation du dichloro-1,2 benzène en acétyl-1 dichloro-3,4 benzène suivant la méthode de ROBERTS et TURNER (12);

Rdt = 50 %; F = 76 °C; Litt. : 76 °C (12).

Spectre IR (KBr) : substitution en 1,3,4 du noyau benzénique = 1 890 cm⁻¹ (f); 1 820 cm⁻¹ (ff), 1 760 cm⁻¹ (f); groupe carbonyle à 1 695 cm⁻¹ (F).

b) Réduction de ce dernier corps, en solution étherée, à la température ambiante, par l'aluminohydruure de lithium, en dichloro-3-4 (hydroxy-1 éthyl) benzène.

Rdt = 90 %; Eb_{4,5} = 121-123 °C;

$n_D^{20} = 1,563 \text{ 2}$ [Litt. : 1,562 8 (13); 1,563 2 (14)].

Spectre IR (KBr) : disparition de la bande due au groupe carbonyle à 1 695 cm⁻¹, substitution en 1,3,4 du noyau benzénique : 1 890 cm⁻¹ (f), 1 820 cm⁻¹ (ff) et 1 760 cm⁻¹ (f); groupe OH = 1 070 cm⁻¹ et 3 375 cm⁻¹.

c) La *déshydratation* est ensuite effectuée en milieu benzénique par l'anhydride phosphorique, en portant progressivement la température jusqu'à ébullition du benzène. La purification a été faite par chromatographie sur alumine, car la distillation sous pression réduite diminue considérablement les rendements par formation de polymères.

Rdt = 80 à 85 %; n_D^{25} varie de 1,588 0 à 1,591 5 ce qui confirme les discordances relevées chez les auteurs (13, 14, 15).

Spectre IR (KBr) : disparition des bandes dues aux groupes OH; substitution en 1,3,4 à 1 890 cm^{-1} (f), 1 820 cm^{-1} (ff) et 1 760 cm^{-1} (f); apparition des bandes dues à $-\text{CH}=\text{CH}_2$ à 990 cm^{-1} (f), 1 300 cm^{-1} (f) et 3 030 cm^{-1} (m).

B. Polymérisation et copolymérisation du dichloro-3,4 styrène (*).

Toutes les réactions de polymérisations ont été effectuées en masse, sous pression réduite, à 80 °C, en présence de 1 % de peroxyde de benzoyle utilisé comme initiateur. Les différents copolymères ont été purifiés par reprécipitations répétées dans le méthanol à partir de solutions benzéniques. Seul l'homopolymère, qui se dissout très difficilement dans le benzène, a été reprécipité à partir d'une solution dans la méthyl éthylcétone. Tous les résultats analytiques sont consignés dans le tableau I.

Spectre IR pour l'ensemble de corps (KBr) = disparition des bandes dues à $-\text{CH}=\text{CH}_2$; substitution en 1, 3 et 4 du benzène à 1 890 cm^{-1} (f), 1 820 cm^{-1} (ff) et 1 760 cm^{-1} (f).

C. Formation des motifs phthalocyanine de cuivre (*).

1° Réaction n° 1 sur le polydichloro-3,4 styrène.

1 g de polymère et 0,75 g de cyanure cuivreux dans 18 cm^3 de pyridine sont introduits dans un petit autoclave en acier inoxydable et mis à l'étuve à 210 °C pendant 48 h. Le produit résultant de la réaction est filtré, puis lavé avec un litre d'acide chlorhydrique concentré afin de se débarrasser du cyanure cuivreux n'ayant pas réagi. Après une dizaine de lavages à l'eau distillée (environ 1 l par lavage), jusqu'à disparition complète des ions chlore (essai négatif au nitrate d'argent), le produit est lavé au méthanol, au benzène et à l'éther.

Spectre IR (KBr) : bandes dues à la trisubstitution en 1, 3 et 4 du benzène à 1 890 cm^{-1} (f), 1 820 cm^{-1} (ff), 1 760 cm^{-1} (f); groupe $-\text{C}\equiv\text{N}$ = 2 250 cm^{-1} (m); groupe $\text{C}=\text{O}$ amide et imide à 1 725 cm^{-1} (FF), 1 770 cm^{-1} (F), 1 625 cm^{-1} (e).

— *Spectre visible* (KBr) : bandes dues à la phthalocyanine de cuivre à 635 nm (F) et 705 nm (FF).

2° Réaction n° 2 sur le polydichloro-3,4 styrène (**).

2 g de copolymère et 1,5 g de cyanure cuivreux dans 36 cm^3 de pyridine sont mis à chauffer à 230 °C dans un autoclave pendant 16 h. La suite des opérations est la même que précédemment.

Fraction soluble dans la pyridine.

Spectre IR (KBr) : mêmes bandes que précédemment.

Spectre visible (KBr) : 625 nm (f); 695 nm (FF).

Fraction insoluble.

Spectre IR (KBr) : identique.

Spectre visible (KBr) : 630 nm (f), 700 nm (FF).

3° Réaction sur le copolymère 7.

Même processus opératoire que pour la réaction n° 1, mais nous obtenons ici, une fraction soluble dans le benzène.

Fraction soluble.

Spectre visible (solution benzénique) = bandes à 615 nm (f), 655 nm (e) et 692 nm (FF).

Tous les autres résultats analytiques sont identiques aux précédents.

4° Réaction sur le copolymère 8.

Même processus que pour la réaction n° 2. Les purifications jusqu'au lavage au méthanol ont été les mêmes. Ensuite, le produit a été purifié par reprécipitations répétées dans l'hexane à partir de solutions toluéniques.

(*) Tous les produits ont été séchés sous pression réduite à 50 °C.

(**) Dosage du cuivre (16) : la seule modification apportée à la méthode des auteurs cités est une dilution importante de la solution de dithizonate de cuivre dans le tétrachlorure de carbone. Cette dilution est fonction de la teneur en cuivre des copolymères afin que la loi de BEER-LAMBERT puisse s'appliquer au dosage colorimétrique.

Analyses élémentaire:

Calc. % :	C 84,83	H 6,73	N 3,23	Cl 3,02	Cu 0,54
Tr. :	84,71	6,90	3,23	3,21	0,53.

Spectre visible:

(solution toluénique 1g/l) = bandes à 610 nm (f), 650 nm (e) et 685 nm (F).

5° Réactions sur le copolymère 9.

Toutes ces réactions ont eu lieu en autoclave, sous pression réduite, et, en présence de pyridine distillée au préalable sous pression réduite et séchée sur potasse.

a) Expérience n° 1.

3 g de copolymère et 1,5 g de cyanure cuivreux dans 40 cm^3 de pyridine sont chauffés à 190 °C pendant 16 h 30. La solution pyridinique du produit obtenu est reprécipitée dans l'ammoniac 12 N; le précipité est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité puis à l'acide chlorhydrique concentré. La purification est ensuite la même que celle déjà vue. Le produit, après lavage au méthanol, est reprécipité plusieurs fois dans l'hexane à partir de solutions toluéniques.

Spectre IR (KBr) : identique à celui du copolymère 9.

Spectre visible (solution toluénique) : pas de bandes caractéristiques de la phthalocyanine de cuivre.

b) Expérience n° 2.

La préparation et les purifications ont été les mêmes que celles de l'expérience n° 1, seule la température a changé = 210 °C, au lieu de 190 °C.

Spectre IR (KBr) : groupe $-\text{CN}$ = 2 250 cm^{-1} , bandes du copolymère styrène-dichloro-3,4 styrène; pas de groupes $\text{C}=\text{O}$.
Spectre visible (solution toluénique 1g/l) : 615 nm (f), 655 nm (e) et 680 nm (F).

c) Expérience n° 3.

La préparation est la même que celle de l'expérience n° 1 : seuls ont été changés le temps et la température de la réaction : 5 h au lieu de 16 h 30 et 230 °C au lieu de 190 °C.

Spectre IR (KBr) : identique au précédent.

Spectre visible (solution toluénique 1g/l) : bandes à 610 nm (f), 650 nm (e) et 680 nm (m).

d) Expérience n° 4.

La préparation est la même que celle de l'expérience n° 3, seul le temps a été changé : 10 h au lieu de 5 h.

Spectre IR (KBr) : identique aux précédents.

Spectre visible (solution toluénique 1g/l) = 610 nm (f), 655 nm (e) et 675 nm (F).

e) Expérience n° 5.

La préparation est identique aux précédentes; seul le temps a été changé : 14 h au lieu de 5 h.

Spectre IR (KBr) : identique aux précédents.

Spectre visible (toluénique 1g/l) = 610 nm (f), 650 nm (e) et 685 nm (F).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) B. S. WILDI et A. S. EPSTEIN, *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 324.
- (2) C. J. HOFFMANN, *Quart. Rev.*, 1964, **18** (2), 113.
- (3) A. A. BERLIN, L. C. CHERKASHINA, E. L. FRANKOVICH, E. M. BALABANOV et Yu. G. ASEEV, *Vysokomolekul. Soedin*, 1964, **6**(5), 832.
- (4) W. HANKE, *Z. Chem.*, 1966, **6** (2), 69.
- (5) E. C. WINSLOW et A. L. LAFERRIERE, *J. Polymer Sci.*, 1962, **1**, 60.
- (6) E. C. WINSLOW et N. E. GERSHMAN, *J. Polymer Sci.*, 1963, Pt A₁, 2383.
- (7) H. de DIESBACH et E. Von der WEID, *Helv. chim. Acta*, 1927, **10**, 886.
- (8) E. L. KROPA et J. J. ROEMER, U.S. Patent 2513098, 1950.
- (9) J. PETIT et L. LIEBERT, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, **264**, 1259.
- (10) R. E. FLORIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4468.
- (11) D. COLAITIS, *Bull. Soc. chim.*, 1962, **38**, 5.
- (12) ROBERTS et TURNER, *J. chem. Soc.*, 1927, p. 1855.
- (13) L. A. BROOKS, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 1295.
- (14) C. S. MARVEL, C. G. OVERBERGER, R. E. ALLEN, H. W. JOHNSTON, J. H. SAUNDERS et J. D. YOUNG, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 861.
- (15) J. C. MICHALEK et C. C. CLARK, *Ing. Eng. chem.*, 1944, **22**, 1559.
- (16) J. LOISELEUR, Fr. LACHIVER et J. LELOUP, *Techniques de Laboratoire*, Masson et Cie, Paris, 1947, pp. 275-283.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*.

Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4^e trimestre 1968.

MASSON et C^{ie} éditeurs, Paris.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552216_0046

